

FLAME-RETARDANT VINYL CHLORIDE RESIN MOLDING PRODUCT

Patent number: JP10182909
Publication date: 1998-07-07
Inventor: WATANABE KENJI; ORITANI MUNEHIKO;
KAWAGUCHI HIROSHI
Applicant: TAKIRON CO
Classification:
- international: C08L27/06; C08K3/10; C08K3/22; C08K3/26; C08K3/34;
C08L83/04; C09K21/00
- european:
Application number: JP19960345077 19961225
Priority number(s): JP19960345077 19961225

Report a data error here

Abstract of JP10182909

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molding product excellent in flame retardance, hardly generating smoke and corrosive gas and useful for industries, especially semiconductor production by adding a specific corrosive gas-suppressing agent to polyvinyl chloride resin.

SOLUTION: This resin molding product is obtained by adding a corrosive gas-suppressing agent comprising two or more kinds of materials selected from talc, aluminum hydroxide, hydroxide, oxide and carbonate of Mg, Ca and Ba, a tin compound, a zinc compound, zeolite, dawsonite and a silicone-based polymer, preferably a combination of talc, the tin compound and zeolite to polyvinyl chloride resin. It is preferable to further adding magnesium hydroxide or magnesium carbonate in combination with the above materials.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182909

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 27/06

C 0 8 L 27/06

C 0 8 K 3/10

C 0 8 K 3/10

3/22

3/22

3/26

3/26

3/34

3/34

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-345077

(22) 出願日 平成8年(1996)12月25日

(71) 出願人 000108719

タキロン株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 渡辺 健治

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

タキロン株式会社内

(72) 発明者 折谷 宗彦

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

タキロン株式会社内

(72) 発明者 川口 博司

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

タキロン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性塩化ビニル樹脂成形体

(57) 【要約】

【課題】 難燃性の塩化ビニル樹脂成形体に関して、難燃性に優れ、発煙量が少なく、熱分解時の腐食性ガスの発生を抑制して腐食性ガスの発生量を低減した工業用の、特に、半導体製造用の塩化ビニル樹脂の成形体を提供せんとするものである。

【解決手段】 ポリ塩化ビニルに、熱分解時の腐食性ガスの発生を低減させるためにタルク、水酸化アルミニウム、Mg、Ca及びBaの水酸化物、酸化物及び炭酸塩、錫化合物、亜鉛化合物、ゼオライト、ドーソナイト並びにシリコン系ポリマーの中から選ばれた2種以上の腐食性ガス抑制剤を添加して所望形状に熔融成形して難燃性の塩化ビニル樹脂成形体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ塩化ビニルに、熱分解時の腐食性ガスの発生を低減させるためにタルク、水酸化アルミニウム、Mg、Ca及びBaの水酸化物、酸化物及び炭酸塩、錫化合物、亜鉛化合物、ゼオライト、ドーソナイト並びにシリコン系ポリマーの中から選ばれた2種以上の腐食性ガス抑制剤を添加して所望形状に熔融成形して成る難燃性の塩化ビニル樹脂成形体。

【請求項2】 上記腐食性ガス抑制剤として少なくともタルク、錫化合物、ゼオライトを組合せて添加した請求項1記載の塩化ビニル樹脂成形体。

【請求項3】 上記腐食性ガス抑制剤として少なくともタルク、錫化合物、ゼオライト、水酸化マグネシウムを組合せて添加した請求項1記載の塩化ビニル樹脂成形体。

【請求項4】 上記腐食性ガス抑制剤として少なくともタルク、錫化合物、ゼオライト、炭酸カルシウムを組合せて添加した請求項1記載の塩化ビニル樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化ビニル樹脂成形体であって、熱分解時の腐食性ガスの発生を抑制するように改良した難燃性の塩化ビニル樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来技術と解決すべき課題】塩化ビニル樹脂の中で、特に、硬質塩化ビニル樹脂は、熱可塑性樹脂として成形性がよく機械的強度も高く、安価であり、化学的に酸やアルカリに対しても安定で、電気的にも電気絶縁性が良好であり、近年は、このような性質を利用して、容器類や器具の形成に使用され、また、機械類、装置の構造部材としても広く使用され、半導体製造装置にも使用されている。

【0003】塩化ビニル樹脂は、塩素を含有するので、それ自体が難燃性ではあるが、耐熱性が悪くて200℃以上に加熱されるとポリ塩化ビニルが熱分解を始め、分解には、分解した有機物質の放散による発煙を起こし、250℃以上では、塩素や塩化水素などのガスが発生するようになる。塩化ビニル樹脂成形体を使用した装置において火災が生じると、加熱された塩化ビニル樹脂の成形体が、発煙しながら分解し、塩素等の有害な腐食性のガスを発生させることになる。そのため、従来は、塩化ビニル樹脂の難燃性を改善するに、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム（含水アルミナ）等の難燃剤が添加されていた。

【0004】しかしながら、塩化ビニル樹脂成形体が半導体製造施設内の装置に使用されるものである場合には、塩化ビニル樹脂を使用した装置機械の耐燃焼性を高めるためにも、施設全体の防災機能を高めることから、塩化ビニル樹脂成形体には一層の難燃性が要求され

ている。また、火災の際に燃焼中の塩化ビニル樹脂が発煙することは、粉塵が同施設内の空気清浄度を低下させ、その周辺の精密装置や半導体部品を汚染させるので、その発煙量を抑制することが望まれている。さらに、上記の腐食性のガスの発生は、作業員に有害であり、密閉された半導体製造施設内の周辺の精密装置や半導体部品を汚染したり腐食させるので、その発生量もまた厳しく規制される。

【0005】このように、特に、半導体製造装置用の樹脂成形体には、加熱時に難燃性と難発煙性が要求されると同時に、腐食性ガスの発生を少なくするような性質ないし性能が要求されており、これらの性能評価のためには、ファクトリー・ミューチュアル・システム（北米を根拠とする産業相互保険組織）の定める評価基準が有効で且つ利用されつつある。

【0006】この評価基準においては、塩化ビニル樹脂成形体の難燃性を示す延焼指標FPI、発煙性を示す発煙指標SDI、及び腐食性ガス発生腐食指標CDIが規定されている。

【0007】半導体製造装置用の材料については、ファクトリー・ミューチュアル・システムにより、FPIが6以下で、SDIが0.4以下、且つ、CDIが2以下であることが要求されている。これらの指標の中で、FPIとSDIの基準については、従来技術で比較的容易に達成できる可能性があるが、これらの基準を満たしたうえで腐食性ガス発生に関連したCDIを2以下とすることについては、なお解決すべき具体的課題を残している。さらに、これら熱的性能付与によっても塩化ビニル樹脂成形体の機械的性質や成形性・加工性等を極力低下させないような方策も重要となる。

【0008】本発明は、上記の基準を満たすべく難燃性に優れ、発煙量が少なく、腐食性ガスの発生量の少ない工業用の、特に、半導体製造用の塩化ビニル樹脂の成形体を提供せんとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の塩化ビニル樹脂成形体は、ポリ塩化ビニルに熱分解時の腐食性ガス発生量を低減させるための腐食性ガス抑制剤を添加して成形して成るものである。

【0010】腐食性ガスとは、高温に加熱されたポリ塩化ビニルの熱分解に伴って発生する塩素（Cl₂）ガスと塩化水素（HCl）ガスを主に言うが、上記腐食性ガス抑制剤は、この腐食性ガスの塩化ビニル樹脂成形体単位重量当たりの発生量を低下させるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】上記腐食性ガス抑制剤には、タルク即ち水和珪酸マグネシウムの粉末がある。これは無機物であり、ポリ塩化ビニルの量を減して発火温度と伝熱係数と比重を高めてFPIを下げる作用をなす。この作用は他の無機物でも同様であるが、特にタルクは他の無

機物と比べて良好な特性、即ち耐薬品性が良く、白色度が95前後と高く、硬度が1前後と柔らかくて成形体の加工性を損なわない、という特性を有しているので好ましいのである。このタルクの添加量は5~20重量部が好ましい。20重量部以上になると耐薬品性が悪くなる。

【0012】上記腐食性ガス抑制剤には、水酸化アルミニウム(含水アルミナを含む)やMg、Ca又はBaの水酸化物の粉末がある。これらの水酸化物は、水酸化アルミニウムなどの難燃剤として作用するものも含み、塩化ビニル樹脂成形体が加熱されて温度が上昇する過程で、これら水酸化物は、分解されて水を放出しその際の吸熱反応により燃焼速度ないしは昇温速度が低くなり、ポリ塩化ビニルの分解を遅らせ、その分解速度を低下させるので、結果として腐食性ガスの発生が少なくなる。そして、水放出後は無機物として残ってポリ塩化ビニルの量を少なくして発煙を抑える効果を有する。

【0013】これらの配合は、ポリ塩化ビニル100重量部に対して5~60重量部の添加が好ましく、5重量部未満は効果少なく、60重量部を超えると成形体の耐薬品性が悪くなり機械的強度、特に、衝撃強度も低下する。より好ましくは5~40重量部である。

【0014】Mg、Ca及びBaの水酸化物の粉末、例えば、水酸化マグネシウムや水酸化カルシウムは、ポリ塩化ビニルの分解による塩素Cl₂や塩化水素HCl、特に、塩化水素と反応し、これらのガスを塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどの塩化物として水酸化物粒子ないしその分解生成物中に固定させることができ、そこで、塩化水素の空気中への放出が少なくなるのである。これらの水酸化物のなかでも水酸化マグネシウムは、その脱水温度が、約340℃程度であり、ポリ塩化ビニルの押し出し成形やプレス成形時の温度である200℃前後より、かなり高温であるので成形中に脱水・発泡することはないで好ましく用いられる。

【0015】腐食性ガス抑制剤には、アルカリ土類金属の、即ち、Mg、Ca及びBaの酸化物や炭酸塩の粉末が利用できる。これらは、ポリ塩化ビニル中に配合することにより、高温燃焼時に発生する塩素、特に塩化水素と反応して、塩化物として固定でき、塩素、塩化水素の放出を抑制できる。これらの炭酸塩には、例えば、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム(塩基性炭酸マグネシウムを含む)、ドロマイトが使用可能である。

【0016】これらの炭酸塩も、アルカリ土類による塩素の固定の効果により、腐食性ガス抑制に利用できるのである。これらのなかで、炭酸カルシウムは、その粒径が0.5μm以下、好ましくは0.1μm以下のものが安価に且つ容易に入手でき、これを用いることで表面積を大きくできて塩化水素と反応し易く、好ましく採用される。これら、酸化物や炭酸塩の添加量は、ポリ塩化ビ

ニル100重量部中に、5~60重量部が適当である。好ましくは10~40重量部である。

【0017】腐食性ガス抑制剤には、錫化合物の粉末も用いられ、代表的なものとしては酸化錫、錐酸亜鉛、ヒドロキシ錐酸亜鉛等がある。これらは難燃助剤としての作用をなし、脱塩素を促して難燃性を高める。また、亜鉛と錫との部分的揮発により一酸化炭素を減少させ、燃焼ガス抑制とシェル効果の相乗効果が得られる。これらのなかで、錐酸亜鉛は上記効果が大きく最も好ましく用いられ、その添加量は1~5重量部である。5重量部より多いと脱塩素が大きくなり、熱安定性が悪くなる。

【0018】腐食性ガス抑制剤には、亜鉛化合物の粉末も用いられ、代表的なものとして硼酸亜鉛、ヒドロキシ硼酸亜鉛が挙げられる。これらは難燃助剤として作用して低発煙効果が増強される。これらのうちで、結晶水を持つヒドロキシ硼酸亜鉛は、結晶水の放出により燃焼速度ないし昇温速度を遅くするので好ましく採用される。さらに耐薬品性にも優れ、特に硫酸によって白色に変化するので外観の変化がそれ程目立たない。この添加量は1~20重量部が好ましく、20重量部以上になると脱塩素が大きくなり熱安定性が悪くなる。より好ましくは5~20重量部である。

【0019】腐食性ガス抑制剤には、ゼオライトの粉末も利用できる。天然ゼオライトは、Na、Ca、K等のアルミノ硅酸塩の水和物又はこれの焼成発泡体の粉末であり、ポリ塩化ビニルの分解によるHClの固定ないし吸着に作用する。また天然品に類似した硅酸質の合成ゼオライトも同様にHClを捕捉するので好ましく用いられる。その配合量は、ポリ塩化ビニル100重量部に対して0.5~5重量部、好ましくは1~3重量部が適当である。

【0020】有機系の腐食性ガス抑制剤としては、粉末状のシリコン系ポリマーが利用できる。シリコン系ポリマーは、これ自体が有害物質を含まない難燃性ポリマーであるが、ポリ塩化ビニル中に添加されて粒子状で分散させることにより、加熱時のポリ塩化ビニルの熱発生速度を低下させて燃焼速度を低下させ、その結果として、塩化ビニル樹脂の発煙量を抑制し、腐食性ガスの発生を抑制する効果を生じる。このようなシリコン系ポリマーとしては、ポリマー分子中にエポキシ基ないしメタクリル基などの官能基を有するものも利用可能である。特に、シリコン系ポリマーは、他の腐食性ガス抑制剤や難燃剤が添加された場合の塩化ビニル樹脂の機械的性質、特に衝撃強度の低下を補償改善する効果があり、また加工助剤としての効果もあるので、腐食性ガス抑制剤にシリコン系ポリマーを併用することが好ましい。その配合量は、ポリ塩化ビニル100重量部に対して1~10重量部が適当である。

【0021】腐食性ガス抑制剤には、一般に次式で示されるヒドロタルサイト類の粉末が利用可能であり、

$[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2] \cdot x/2CO_2 \cdot nH_2O$
これは、HClと反応して塩素を固定するものである。
腐食性ガス抑制剤に、ドーソナイト($NaAl(OH)_2CO_2$)の粉末も、使用可能であり、加熱時に水の放出によりポリ塩化ビニルの分解を遅らせ、HClの固定に作用する。その配合量は、ポリ塩化ビニル100重量部に対して5~50重量部が適当である。

【0022】腐食性ガス抑制剤には、アルカリ土類のホウ酸塩、珪酸塩若しくはリン酸塩の粉体を使用できる。
例示すると、ホウ酸塩系ではメタホウ酸Ba($BaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$)、ホウ酸Ca($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$)、珪酸塩系では、珪酸モノCa($6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$)などがある。また、リン酸塩では、ヒドロキシアパタイト($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)が利用可能である。また、亜鉛のホウ酸塩として、ホウ酸亜鉛($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$)の粉体も同様に抑制剤として可能である。

【0023】これらは、アルカリ土類や亜鉛の塩がポリ塩化ビニルの分解過程で生じる塩素Cl₂や塩化水素HClを固定することができる。さらに、これら水和物は、上記の水酸化物と同様に、樹脂成形体の高温加熱に際して結晶水を放出して成形体の温度上昇を抑制して、ポリ塩化ビニルの分解を抑え、腐食性ガスの発生を抑制することができる。

【0024】腐食性ガス抑制剤には、チタン酸カリウム($K_2O \cdot TiO_2$ や $K_2O \cdot 4TiO_2$)の粉末が使用可能である。チタン酸カリウムは、腐食性ガス、特に、HClの空気中への発生を抑制する効果があり、これは、HClと反応して化学的に固定するものである。

【0025】これらの腐食性ガス抑制剤は、いずれも微細な粉末として、ポリ塩化ビニルに配合されるが、その粒度は、概ね0.1μm~1.0mmの範囲にあるものであると分散性が良好で好ましい。

【0026】その他にも、難燃剤として作用し、その難燃効果により腐食性ガスを抑制する物質もある。これらを例示すると、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)粉末があり、樹脂中の塩素の存在によって樹脂の難燃性を発揮するものとして知られており、難燃化された樹脂からの腐食性ガス抑制にも効果がある。三酸化アンチモンの配合は、ポリ塩化ビニル100重量部に対して2~50重量部の添加が好ましい。

【0027】また、モリブデン化合物、例えば、三酸化モリブデン、オクタモリブデン酸アンモンなどの粉末も難燃剤として利用でき、ポリ塩化ビニルを難燃化して、その結果腐食性ガスの発生を抑制することが可能である。三酸化モリブデンの配合は、ポリ塩化ビニル100重量部に対して2~50重量部の添加が好ましい。

【0028】さらに、臭素化エポキシ化合物の粉末も難燃剤として利用できる。臭素化エポキシ化合物は、ポリ塩化ビニル中に導入された臭素が、ポリ塩化ビニルに難

燃性を付与し燃焼速度の遅延を通じて腐食性ガスの発生を遅らせる効果がある。臭素化エポキシ化合物は、加工助剤としての作用も有するので、他の加工助剤を用いることなく、塩化ビニル樹脂に所要の加工性を付与することができるので好ましく採用される。その配合量は、ポリ塩化ビニル100重量部に対して1~10重量部が適当である。

【0029】腐食性ガス抑制剤及び難燃剤は、上記の化合物の群の中から、1種類又は2種類以上が選ばれて、ポリ塩化ビニル中に配合されるが、難燃剤の配合量及び下記の添加剤等の配合も勘案して、成形体が上記の指数 $FPI \leq 6$ 、 $SDI \leq 0.4$ 、且つ、 $CDI \leq 2$ の要件を満たすようにその配合量が総合的に決められる。

【0030】上記要件を満たすための配合例を示すと、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、ポリ塩化ビニルの量を減らし発火温度、伝熱係数、比重を高めてFPIを下げ、且つ燃焼後の残査を多くしてSDIを下げるタルクを5~20重量部、難燃助剤として作用してFPIを下げ且つ煙量を減らしてSDIを下げる錫化合物である錫酸亜鉛を1~5重量部、発生した塩化水素を捕捉してCDIを下げるゼオライトを0.5~5重量部、をそれぞれ組み合わせて配合することによりなしえる。

【0031】さらに、上記の配合に加えて、結晶水を放出し且つポリ塩化ビニルの量を減らしてFPIを下げ、燃焼後の残査を多くしてSDIを下げる、発生する塩化水素を捕捉してCDIを下げる水酸化マグネシウムを5~40重量部配合することにより、確実に達成できる。また、上記3種の腐食性ガス抑制剤に加えて、無機物であってポリ塩化ビニルの量を減らし、燃焼後の残査を多くし、塩化水素を捕捉して、FPI、SDI、CDIを下げる炭酸カルシウムを10~40重量部配合することによっても、確実に達成できる。

【0032】本発明の成形体を得るためには、ポリ塩化ビニルに対して、上記の腐食性ガス抑制剤、難燃剤とともに、加工助剤、滑剤、安定剤が添加されて、配合調整される。加工助剤は、ポリ塩化ビニルに成形性を付与するための添加剤であって、例えば、上記の臭素化エポキシ化合物、アクリル系加工助剤、塩素化ポリエチレンがある。腐食性ガス抑制剤特に無機系抑制剤を多量に添加すると、その成形体の成形性ないし加工性を低下させる傾けがあり、このような場合には、加工性・成形性の改善のため、上記加工助剤が好ましく配合される。臭素化エポキシ化合物は前記の記載の如く難燃剤としても作用し、また塩素化されたポリエチレンは、強靱性・耐衝撃性の回復ないし改善にすぐれ、含有する塩素により成形体の難燃性を維持し改善することができるので好ましく採用される。

【0033】その他、滑剤は、成形時の金型との滑性を改善するためのもので、例えば、ステアリン酸やそのCa、Mg塩などが添加され、樹脂の加熱成形過程での金

型との摩擦を低減して、離型性を確保するのに使用される。安定剤は、同様に樹脂の加熱成形過程での塩素分解に伴う黄変ないし褐変を防止するもので、例えば、金属系の安定剤、特に、Sn系安定剤やPb系安定剤が添加される。成形体を着色するために必要により顔料ないし着色剤が適当量添加される。

【0034】このようにして配合調整されたポリ塩化ビニルを含む混合物は、通常の押出成形法、カレンダーロール法、プレス法により、溶融されて成形され、所望形状の成形体にし、特に、半導体製造装置用の塩化ビニル*10

*樹脂成形体として利用されるのである。

【0035】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル樹脂成形体は、ポリ塩化ビニルに腐食性ガス抑制剤を組み合わせで配合して、成形して成るものであり、塩化ビニル樹脂成形体を、熱分解時の腐食性ガス発生を低減させることができるので、火災に対して考慮すべき難燃性、発煙抑制性能及び腐食性ガス抑制性能の全部に優れた半導体製造装置用の塩化ビニル樹脂成形体としての利用を図ることができるのである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C08L 83/04

C08L 83/04

C09K 21/00

C09K 21/00

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成14年7月19日(2002.7.19)

【公開番号】特開平10-182909
【公開日】平成10年7月7日(1998.7.7)
【年通号数】公開特許公報10-1830
【出願番号】特願平8-345077
【国際特許分類第7版】

C08L 27/06

C08K 3/10

3/22

3/26

3/34

C08L 83/04

C09K 21/00

【F1】

C08L 27/06

C08K 3/10

3/22

3/26

3/34

C08L 83/04

C09K 21/00

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月15日(2002.4.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリ塩化ビニルに、熱分解時の腐食性ガスの発生を低減させるためにタルク、水酸化アルミニウム、Mg、Ca及びBaの水酸化物、酸化物及び炭酸塩、錫化合物、亜鉛化合物、ゼオライト、ドーソナイト、シリコーン系ポリマー、三酸化アンチモン並びにモリブデン化合物の中から選ばれた2種以上の腐食性ガス

抑制剤を添加して所望形状に熔融成形して成る難燃性の塩化ビニル樹脂成形体。

【請求項2】上記腐食性ガス抑制剤として少なくともタルク、錫化合物、ゼオライトを組合せて添加した請求項1記載の塩化ビニル樹脂成形体。

【請求項3】上記腐食性ガス抑制剤として少なくともタルク、錫化合物、ゼオライト、水酸化マグネシウムを組合せて添加した請求項1記載の塩化ビニル樹脂成形体。

【請求項4】上記腐食性ガス抑制剤として少なくともタルク、錫化合物、ゼオライト、炭酸カルシウムを組合せて添加した請求項1記載の塩化ビニル樹脂成形体。

【請求項5】上記腐食性ガス抑制剤として少なくとも三酸化アンチモン、モリブデン化合物を組合せて添加した請求項1記載の塩化ビニル樹脂成形体。